



法において、外壁に微細な孔を持つ中空糸の内側にオゾンガスを通し、前記中空糸の外側に水を流すことにより、飽和濃度のオゾン水を生成することを特徴とするオゾン水を生成する方法。

【請求項8】 請求項5ないし請求項7のいずれか1項に記載の方法でオゾン水を生成し、該オゾン水により基板を洗浄することを特徴とする基板を洗浄する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば半導体デバイスや液晶ディスプレイパネル等を製造する工程において、基板（シリコンウエーハ、ガラス基板等）を洗浄する際に、洗浄装置にオゾン水を供給するためのオゾン水生成装置およびオゾン水生成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 例えば半導体デバイスや液晶ディスプレイパネル等の基板の洗浄を行う際には、洗浄液として様々な薬液が用いられる。特に、水中にオゾンを溶解させたオゾン水は、酸化性が強いため洗浄力が強く、殺菌性にも優れているため、上記洗浄等の用途にはよく用いられる。

【0003】 一般に、オゾン水以外の薬液を実際に洗浄に用いる際には、使用時の濃度よりも高い濃度の原液を用意し、それらを洗浄装置内で超純水等により希釈して所定濃度の洗浄液として使用するのが一般的な方法である。一方、オゾン水の場合は、原料となる物質が液体ではなくガスであるため、従来、洗浄液等としてオゾン水を準備する際には、一般的に以下に示すような2つの方法が用いられていた。

【0004】 一つの方法は、オゾンガスを水中にバーリングさせて溶解する方法である。図2はこのような方式のオゾン水生成装置の一例を示したものである。この方式のオゾン水生成装置11は、オゾンガスの溶解槽となるオゾンガス溶解器2を具備し、該オゾンガス溶解器2にはオゾンガス発生器1と純水供給源8が接続されている。そして、オゾンガス溶解器2中に純水供給源8からの純水を満たし、この純水中にオゾンガス発生器1からのオゾンガスを、気泡状にバーリングさせて溶解し、オゾン水を生成するようになっている。なお、余剰のオゾンガスは、オゾンガス分解触媒5に送られ、分解されるようになっている。

【0005】 もう一つの方法は、外壁に微細な孔を有する中空糸の内側にオゾンガスを通し、前記中空糸の外側に水を流して、オゾン水を生成する方法である。図3はこのような方式のオゾン水生成装置の一例を示したものである。この方式のオゾン水生成装置12は、オゾンガスの溶解槽となるオゾンガス溶解器2内に、フッ素樹脂等からなる外側に微細な孔を有する中空糸9の束が封入されている。中空糸9はオゾンガス発生器1に接続され、オゾンガス溶解器2は純水供給源8と接続されてい

る。そして、中空糸9の内側にオゾンガスを流し、外側に水を流すようにすれば、中空糸9の外壁孔からオゾンガスが純水中に拡散・溶解することにより、オゾン水を生成するようになっている。なお、この場合も、余剰のオゾンガスは、オゾンガス分解触媒5に送られ、分解されるようになっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来は、オゾン水は上記の装置及び方法によって生成されており、洗浄装置等において使用されていたが、問題となる点がいくつかあった。まず、所定濃度のオゾン水を安定して供給できるようになるまでに時間がかかってしまうことである。従来、上記2つのオゾン水生成方法のいずれも、オゾン水中のオゾン濃度を変化させようとする場合には以下のようないかれていた。

【0007】 一つは、オゾンガス溶解器2に供給する水の量を増減する方法である。もう一つは、オゾンガス溶解器2に供給するオゾンガスの供給量またはガス濃度を増減する方法である。しかし、前者の水量を増減する方法では、オゾン水の量自体も変動してしまうという欠点がある。また後者のガス量等を増減する方法では、オゾンガスの発生量を増減させると、その状態が安定するまで時間がかかってしまうという欠点がある。

【0008】 そして、いずれの方法においても、すでに一定濃度のオゾン水がオゾンガス溶解器の槽中に残っており、またオゾン水自体が不安定で分解しやすいため、瞬時に濃度の異なるオゾン水を安定してユースポイントへ供給することが難しく、所定濃度のオゾン水を安定して供給できるようになるまでに時間がかかってしまういた。

【0009】 また実際に一枚一枚洗浄する枚葉式の基板洗浄装置あるいはバッチ方式の基板洗浄装置等でオゾン水を使用する場合は、必要な時にオゾン水を出して断続的に使用することが一般的であるが、必要な時に所定濃度のオゾン水を安定して供給することは上述のように難しいため、所望のオゾン濃度で安定状態となった後に、オゾン水を別途配設されたバイパス水路等から垂れ流しにしておかなくてはならなかった。

【0010】 このため、オゾンガス及び水の使用量が必要以上に増大し、高コストの原因となっていた。また、環境に悪影響を及ぼすことがあるオゾン水を大量に排出することは、環境への影響が大きいため、排出されるオゾン水を分解・処理するための設備が必要であった。そのため、装置や施設が複雑なものとなる上に、一層コストを引き上げることになる。さらに、前述のようにオゾン水自体が不安定であり分解しやすいため、所定濃度のオゾン水として調整するために、オゾン水生成装置および制御システムが複雑なものとなってしまっていた。

【0011】 そこで本発明は、このような問題点に鑑みなされたもので、本発明が解決しようとする課題は、ま

ず所定濃度のオゾン水を安定、かつ瞬時に供給できるようにする。そして、装置全体としてのオゾンガス、水の使用量を減らし、環境に配慮する。さらに、オゾン水を生成するための制御を簡便にし、オゾン水生成装置および制御システムを簡便なものとすることができるオゾン水生成装置およびオゾン水を生成する方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明の請求項1に記載した発明は、オゾン水生成装置であって、少なくとも、オゾンガスを発生するオゾンガス発生器と、前記オゾンガスを水中に溶解して飽和濃度のオゾン水を生成するオゾンガス溶解器と、前記飽和濃度のオゾン水と水とを所望の濃度のオゾン水になるよう混合するオゾン水混合器を具備していることを特徴とするオゾン水生成装置である。

【0013】このように本発明のオゾン水生成装置は、少なくともオゾンガス発生器とオゾンガス溶解器とオゾン水混合器を具備しており、まずオゾンガス発生器によりオゾンガスを発生し、このオゾンガスをオゾンガス溶解器により水中に溶解して飽和濃度のオゾン水を生成する。そして、この飽和濃度のオゾン水と水とをオゾン水混合器により混合して、所望の濃度のオゾン水を得るようになっている。

【0014】これは、飽和濃度のオゾン水を生成し、この飽和濃度を安定して維持することは、飽和濃度より低濃度のオゾン水を生成し、その濃度を維持することに比べてはるかに容易だからである。そして、この飽和濃度のオゾン水を使用時に水と混合して希釈することにより、所定濃度のオゾン水を安定、かつ瞬時に供給することができる。また、オゾン水を垂れ流しの状態にする必要がないため、全体としてオゾンガスおよび水の使用量を大幅に削減することができる。さらに、オゾン水生成装置およびその制御システムを従来に比べてはるかに簡便にすることができる。

【0015】この場合、本発明の請求項2に記載したように、前記オゾンガス溶解器は、オゾンガスを水中にバーリングさせて飽和濃度のオゾン水を生成するものとすることはできる。このように本発明のオゾン水生成装置は、オゾンガス溶解器がオゾンガスを水中にバーリングさせてオゾン水を生成するという従来型のものとすることはできるため、きわめて簡便に構成できるとともに従来型の装置部品を利用して本発明のオゾン水生成装置を構成することも可能である。

【0016】また、本発明の請求項3に記載したように、前記オゾンガス溶解器は、外壁に微細な孔を有する中空糸の内側にオゾンガスを通し、前記中空糸の外側に水を流して飽和濃度のオゾン水を生成するものとすることはできる。このように本発明のオゾン水生成装置は、オゾンガス溶解器が外壁に微細孔を有する中空糸を用い

るという従来型のものとすることもできるため、簡便に構成できるとともに、このような従来型の装置部品を利用して、本発明のオゾン水生成装置を構成することも可能である。

【0017】また、本発明の請求項4に記載した発明は、本発明の請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のオゾン水生成装置を具備していることを特徴とする基板洗浄装置である。このように、本発明の基板洗浄装置は、所定の濃度のオゾン水を安定、かつ瞬時に用いることができるため、安定した洗浄効率を有し、また、オゾンガスおよび水の使用量が少なく、環境への悪影響も少ない洗浄装置となる。

【0018】そして、本発明の請求項5に記載した発明は、オゾン水を生成する方法において、オゾンガスを水中に溶解して飽和濃度のオゾン水を生成し、前記飽和濃度のオゾン水と水とを所望濃度のオゾン水となるよう混合して所望濃度のオゾン水を生成することを特徴とするオゾン水を生成する方法である。

【0019】このように、本発明の方法では、まずオゾンガスを水中に溶解して飽和濃度のオゾン水を生成する。オゾン濃度を飽和濃度に安定して制御することは、飽和濃度より低濃度に制御することに比べてはるかに容易である。そして、この飽和濃度のオゾン水と水とを所望濃度のオゾン水となるよう混合・希釈することにより、所望濃度のオゾン水を安定かつ瞬時に供給することが可能となる。また、この方法であれば、オゾン水を垂れ流しにして安定状態を保つことは必要なく、全体としてオゾンガス、水の使用量を大幅に削減することができ、環境への悪影響を減少させることができる。

【0020】この場合、請求項6に記載したように、オゾンガスを水中にバーリングさせることにより、飽和濃度のオゾン水を生成することができ、また請求項7に記載したように、外壁に微細な孔を持つ中空糸の内側にオゾンガスを通し、前記中空糸の外側に水を流すことにより、飽和濃度のオゾン水を生成することができる。このように、飽和濃度のオゾン水を生成することは、従来から行われていた方法でも容易に行えるため、本発明のオゾン水の生成方法は極めて容易に実施することができる。

【0021】そして、本発明の請求項8に記載した発明は、請求項5ないし請求項7のいずれか1項に記載の方法でオゾン水を生成し、該オゾン水により基板を洗浄することを特徴とする基板を洗浄する方法である。このように、本発明の方法でオゾン水を生成し、該オゾン水により基板を洗浄すれば、所定濃度のオゾン水を安定かつ容易に得ることができ、洗浄中のオゾンガス、水の使用量を大幅に削減することができるため、基板の洗浄を効率良く、低コストで行うことができる。さらに、全体として洗浄に必要なオゾンガス、オゾン水の排出を著しく抑制することができ、環境への悪影響をも低減すること

ができる。

【0022】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、所定濃度のオゾン水を生成するにあたって、いきなり所定濃度のオゾン水を生成するのではなく、まず飽和濃度のオゾン水を生成してから、そのオゾン水の飽和濃度を維持しておき、その後オゾン水を使用する際に、その飽和濃度のオゾン水を水と混合し、所望濃度に希釈することによって、所定濃度のオゾン水を生成することを特徴とする。

【0023】従来からオゾン水はその洗浄力、殺菌性の高さから、半導体デバイス等の精密基板の洗浄等に用いられていたが、所定濃度のオゾン水を安定して得ることは極めて難しかった。これは、オゾン自体が極めて分解しやすく、その濃度を安定して維持あるいは変更することが難しかったからである。加えて、実際のオゾンガス溶解器では、水の流量および温度、オゾンガスの流量、温度および濃度等の数多くのパラメータにより、オゾン水中に溶解するオゾンの量は容易に変化する。そのため、所定濃度のオゾン水を得るために、所定濃度に達したオゾン水を垂れ流しすることにより安定状態を保つといった無駄の多いことが行われてきた。

【0024】このような従来の方法の欠点は、オゾンガスを水に溶解させる際に直接、所望濃度にしようとしていた点にあった。そこで本発明の発明者は、まず飽和濃度のオゾン水を生成しておき、このオゾン水の濃度を絶えず飽和溶解濃度に保つことにした。これは、オゾン濃度を飽和溶解濃度に調整し、これを保持するのは、ある程度以上のガス濃度のオゾンガスを単に水中に拡散・溶解させておき、その時の温度、気圧から求められる飽和溶解濃度に達しているかどうかを監視しているだけで良く、それより低濃度のオゾン水を濃度調整して生成・維持することに比べてはるかに容易だからである。

【0025】この場合、飽和溶解濃度に達するまでにはある程度の準備時間が必要であるが、到達後は飽和濃度を維持できるように、少量のオゾンガスを供給し続けるだけで良い。この飽和濃度オゾン水は、溜め水の形式で維持しても、循環させる形式で維持しても良く、いずれにしてもオゾン水を垂れ流しの状態にするような必要はない。そのため、環境への影響も最小限に抑えられる。

【0026】そして、実際にオゾン水を使用する時に、この飽和濃度のオゾン水をオゾン水混合器に送り込み、水と混合・希釈することにより所望濃度のオゾン水を得るようにすれば、所定濃度のオゾン水を安定して瞬時に得ることができる。本発明は、以上の思想に基づき完成に至ったものである。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、添付した図面に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、図1は本発明に係るオゾン水生成装置の一例を示す概要図である。

【0028】図1に示すように、本発明に係るオゾン水生成装置10は、オゾンガスを発生させ所定流量・濃度のオゾンガスを供給するオゾンガス発生器1と、発生させたオゾンガスを水中に溶解して飽和濃度のオゾン水を生成するオゾンガス溶解器2と、飽和濃度のオゾン水と水とを所望の濃度のオゾン水になるように混合するオゾン水混合器7とから成っている。

【0029】オゾンガス発生器1はオゾンガス溶解器2に接続され、また純水供給源8も純水供給バルブ3を介してオゾンガス溶解器2に接続されており、両者はそれぞれオゾンガスと純水をオゾンガス溶解器2に供給するようにされている。また、オゾンガス溶解器2で生成された飽和濃度のオゾン水は、オゾン水圧送ポンプ6によりオゾン水混合器7に送られ、純水供給源13からの純水と混合されて所望の濃度のオゾン水になるようにされている。

【0030】ここでオゾンガス生成器1について留意すべき点は、オゾンガス中のパーティクルレベルと金属汚染レベルであるが、本発明においては、一般的に半導体産業で使用されているものであれば特に制約はなく、従来のオゾン水生成装置において使用されていたものを適用することができる。

【0031】オゾンガス溶解器2は、例えば高純度石英等の耐オゾン性のある材料で作製された溶解槽からなり、この溶解槽内に供給された純水へオゾンガスをバーリングさせることによりオゾンガスを飽和濃度まで溶解させられるようなものを使用することができる。このオゾン水溶解器2には、溶解槽内のオゾン水の水位を検出する液面検出センサー4が配設されており、純水供給バルブ3と連動して溶解槽内の水位を制御するようにされている。また、オゾン水溶解器2はオゾンガス分解触媒5に接続されており、余剰のオゾンガスはこのオゾンガス分解触媒5に送られ、分解処理されるようにされている。

【0032】本発明に係るオゾン水生成装置のオゾンガス溶解器2は、その溶解方法自体は従来のものと同様であるが、従来の装置と異なる点は、このオゾンガス溶解器2で得られるオゾン水中のオゾン濃度を、絶えず飽和溶解濃度とすることである。オゾンガス溶解器において、直接にユースポイントで求められるオゾン濃度に調整するためには、純水、オゾンガスの流量、温度、圧力等のパラメータが多く、それらを制御して所望濃度のオゾン水を得ることは容易なことではない。

【0033】しかし、オゾン濃度を飽和溶解濃度に調整する場合においては、ある程度以上のガス濃度のオゾンガスを単に純水中にバーリングさせておき、その時の温度、気圧から求められる飽和溶解濃度に達したかどうかを絶えず監視しているだけでよく、その制御は極めて簡便なもので良い。この場合、飽和溶解濃度に達するまでは、ある程度の準備時間が必要となるが、飽和濃度に到達した後は単に少量のオゾンガスのバーリングを継続さ

せておけば良い。余剰のオゾンガスは、オゾンガス分解触媒5に送られ分解されるが、オゾン水が飽和濃度に達した後はオゾンガスの流量を減らすことができるため、オゾンガスの使用量と外部環境への排出量は最小限に抑えることができる。

【0034】なお、オゾンガス溶解器2としては、必ずしもこのようなオゾンガスを水中にバーリングさせ、飽和濃度のオゾン水を溜め水の形で維持する形式のものに限られるものではなく、例えば、フッ素樹脂等から成る外壁に微細な孔を有する中空糸の内側にオゾンガスを通り、外側に水を流して、水中にオゾンガスを拡散溶解させて飽和濃度のオゾン水を生成し、飽和濃度のオゾン水を循環させる形で維持する形式のものであっても良い。また、飽和濃度のオゾン水を得ることができると方式であれば、他の方式を適用することもでき、特に限定されるものではない。

【0035】オゾン水混合器7は、オゾンガス溶解器2で生成された飽和濃度オゾン水を、純水供給源13から一定流量で供給される純水に、所定の濃度になるような流量で直接注入することにより容易に所望の濃度のオゾン水を得ることができるようにになっている。

【0036】以上のようなオゾン水生成装置を使用したオゾン水の生成方法について以下に説明する。まず、純水供給源8からオゾンガス溶解器2に純水が供給され、液面検出センサー4と連動した純水供給バルブ3の働きにより、オゾンガス溶解器2内は所定水位の純水で満たされる。次に、所定濃度及び流量のオゾンガスが、オゾンガス発生器1からオゾンガス溶解器2に供給され、オゾンガス溶解器2の純水中にバーリングされることにより、オゾンガスが純水中に溶解する。

【0037】オゾンガス溶解器2内のオゾン水が飽和濃度に到達すると、オゾンガス発生器1からのオゾンガスの濃度あるいは流量は、オゾン水の飽和濃度を維持できる程度に減らされる。余剰のオゾンガスは、オゾンガス分解触媒5に送られ分解処理される。

【0038】そして、オゾン水がユースポイントで使用される際には、オゾンガス溶解器2内に維持されている飽和濃度オゾン水は、オゾン水圧送ポンプ6によりオゾン水混合器7に送られる。この場合、飽和濃度オゾン水供給に伴うオゾンガス溶解器2内の水位の低下は液面検出センサー4により検出され、この液面検出センサー4の検出値に基づき純水供給バルブ3を開閉することにより、オゾンガス溶解器2内の飽和オゾン水は所定水位に維持される。

【0039】オゾン水混合器7に供給された飽和濃度オゾン水は、純水供給源13からの純水と、所定オゾン濃度のオゾン水となるように注入量を調整されて混合される。そして、この所定濃度のオゾン水はユースポイントに送られて使用される。オゾン水のオゾン濃度を変更したい場合は、飽和濃度オゾン水の注入量あるいは供給さ

れる純水の量を増減するだけで、瞬時に所望濃度のオゾン水を得ることができる。

【0040】本発明のオゾン水生成装置は、オゾン水を垂れ流しにしておく必要はないため、使用される水の量も最小限に減らすことができ、その排出量も極めて少ない。また、この装置の構造は極めて簡単な構造となっており、その構成部分の大部分を従来の装置部品でまかなることができるため、その製造も容易なものとなっている。

【0041】尚、本発明は、上記実施形態および実施例に限定されるものではない。上記実施形態等は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0042】例えば、上記実施形態では、オゾンガスを水に溶解する方法について、オゾンガスを水中にバーリングさせる方法と、外壁に微細孔を有する中空糸を用いる方法の2つの方法について主に説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、他の方法でオゾンガスを溶解するものであっても、一度飽和濃度のオゾン水を生成し、これを水と混合・希釈して所望濃度のオゾン水を得るものであれば、本発明の範囲に包含される。

【0043】また、本発明のオゾン水生成装置は、洗浄以外の目的への使用も適用可能であることは言うまでもないし、また洗浄に用いる場合にあっても、基板の洗浄以外にも用いることができる。さらに、洗浄される基板も半導体ウエーハ、ガラス基板に限られるものではなく、その他磁性材料等、種々の精密基板の洗浄に適用することができる。

【0044】**【発明の効果】**以上説明したように、本発明のオゾン水生成装置およびオゾン水を生成する方法は、所定濃度のオゾン水を安定かつ瞬時に供給することができ、オゾンガス等の環境に悪影響を与えることがある物質の排出量は少なく、装置全体としてのオゾンガス及び水の使用量は最小限に抑えることができる。さらに、オゾン水を生成するための制御は簡単なもので済み、オゾン水生成装置の構成は、従来装置の機器から構成できるものであって、簡易なものである。そのため、基板洗浄及びその他の分野における利用性はすこぶる高い。

【図面の簡単な説明】  
【図1】本発明に係るオゾン水生成装置の一例を示す概要図である。

【図2】従来のオゾンガスを水中にバーリングさせて溶解させる方式のオゾン水生成装置を示す概要図である。

【図3】従来の外壁に微細な孔を有する中空糸の内側にオゾンガスを通り、中空糸の外側に水を通して、オゾンガスを溶解させる方式のオゾン水生成装置を示す概要図である。

## 【符号の説明】

1…オゾンガス発生器、2…オゾンガス溶解器、3…純水供給バルブ、4…液面検出センサー、5…オゾンガス分解触媒、6…オゾン水圧送ポンプ、7…オゾン水混合器、8…純水供給源、9…中空糸、10、11、12…オゾン水生成装置、13…純水供給源。

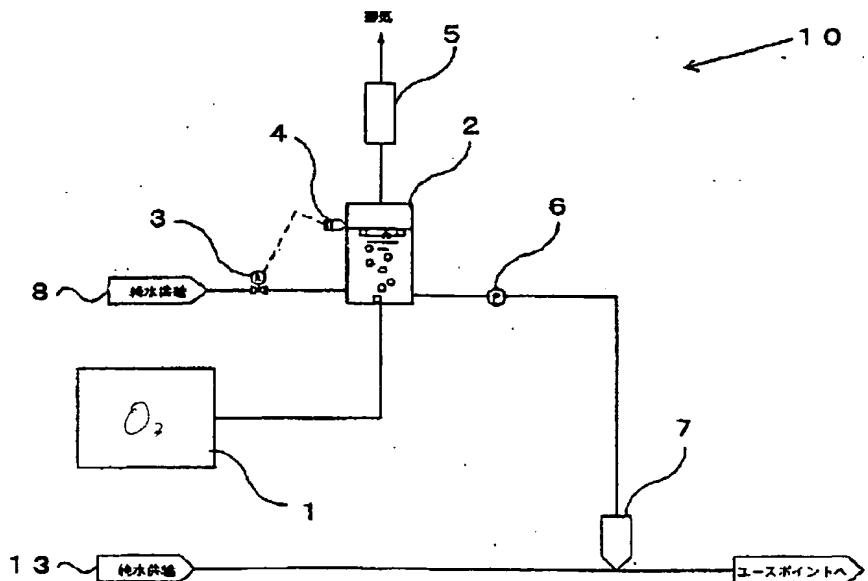
## 【要約】

【課題】 所定濃度のオゾン水を安定かつ瞬時に供給し、オゾンガス及び水の使用量を削減する。

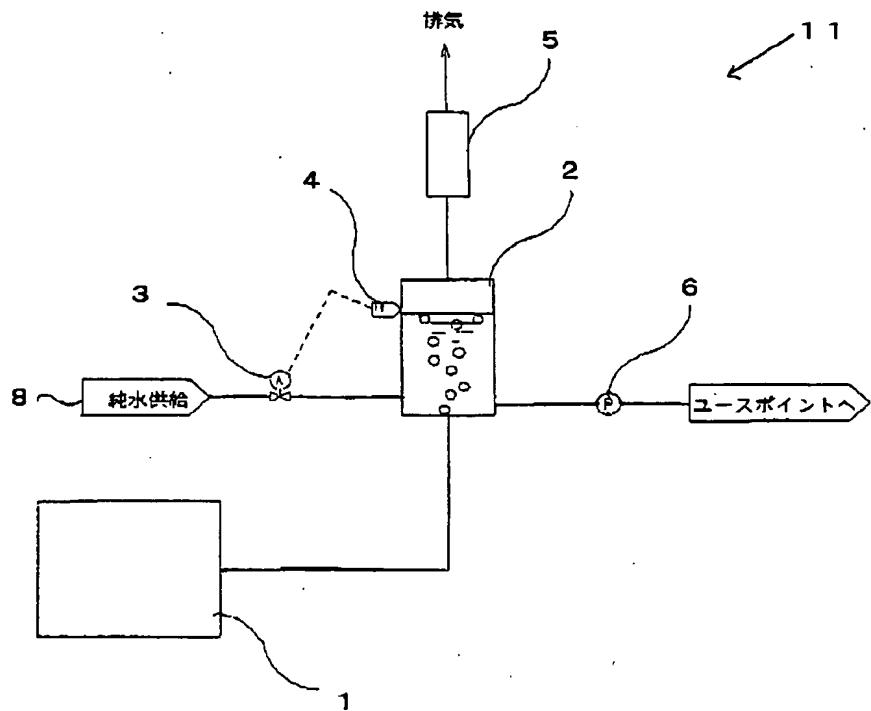
【解決手段】 オゾン水生成装置であって、少なくとも

も、オゾンガスを発生するオゾンガス発生器と、前記オゾンガスを水中に溶解して飽和濃度のオゾン水を生成するオゾンガス溶解器と、前記飽和濃度のオゾン水と水とを所望の濃度のオゾン水になるように混合するオゾン水混合器を具備しているオゾン水生成装置。およびオゾン水を生成する方法において、オゾンガスを水中に溶解して飽和濃度のオゾン水を生成し、前記飽和濃度のオゾン水と水とを所望濃度のオゾン水となるように混合して所望濃度のオゾン水を生成するオゾン水を生成する方法。

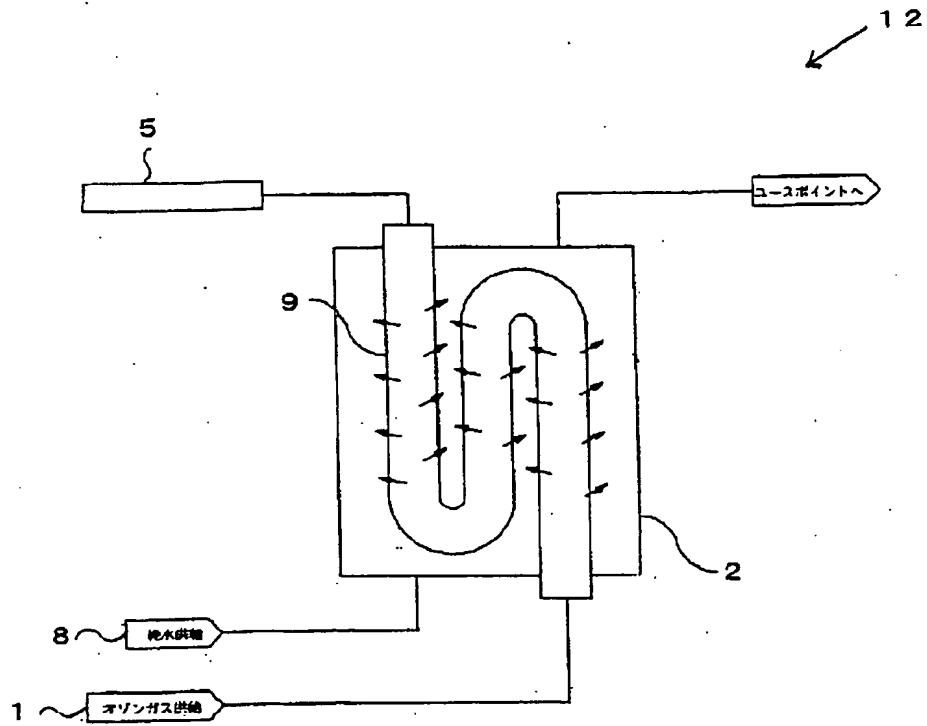
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平10-230285 (JP, A)  
特開 平1-310726 (JP, A)  
特開 平9-213666 (JP, A)  
特許2700777 (JP, B2)  
特公 昭60-20058 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.C1.<sup>7</sup>, DB名)  
B01F 1/00 - 3/22